

## VAPORIZING METHOD OF POWDER AND ITS DEVICE

Publication number: JP9279346

Publication date: 1997-10-28

Inventor: ASAI YOSHIO; SENDA YOSHIHIKO; FUJIOKA EIJI

Applicant: CENTRAL GLASS CO LTD

Classification:

- International: B60J1/00; B01D7/00; B65D88/66; C23C16/18; C23C16/44;  
C23C16/448; B60J1/00; B01D7/00; B65D88/00; C23C16/18;  
C23C16/44; C23C16/448; (IPC1-7): C23C16/44; B01D7/00;  
B60J1/00; B65D88/66; C23C16/18

- european:

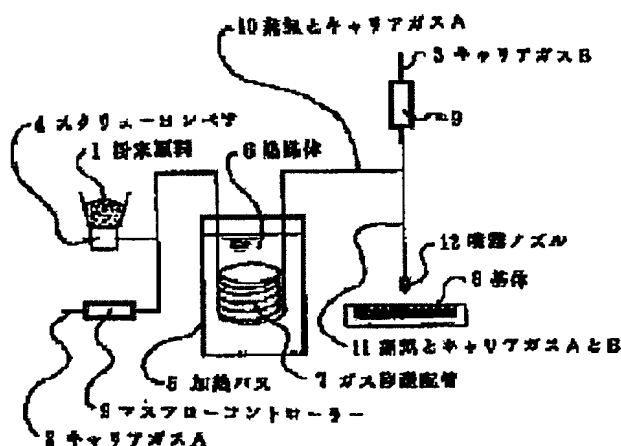
Application number: JP19960095027 19960417

Priority number(s): JP19960095027 19960417

Report a data error here

## Abstract of JP9279346

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a vaporizing method of a powder and the device therefor so that a powdery metal compd. can be completely vaporized without producing a nonvaporized component or a modified component by decomposition heat and that a uniform film quality and film thickness, good color tone and film strength can be obtd. without causing no trouble such as production of a condensate or its deposition and clogging or film defects such as spots. **SOLUTION:** A powdery metal compd. 1 is heated and vaporized at a temp. lower than the thermal decomposition temp. and introduced with a carrier gas to the surface of a substrate 8. The vaporized metal compd. is thermally decomposed on the surface of the substrate 8 and made to react to form a metal or metal compd. film on the substrate surface. In this method, the powdery metal compd. 1 is quantitatively supplied to a flow of a carrier gas (A) which is an inert so as to carry the powdery metal compd. with the carrier gas (A) flow. The carrier gas (A) and the powdery metal compd. are heated from the outside of the tube where the carrier gas is passed so as to vaporize the powdery metal compd. at a temp. lower than the decomposition temp. The vaporized compd. with the carrier gas (A) is introduced to the substrate surface 8 heated to a temp. higher than the decomposition temp.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-279346

(43) 公開日 平成9年(1997)10月28日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 16/44			C 2 3 C 16/44	C
B 0 1 D 7/00		9344-4D	B 0 1 D 7/00	
B 6 0 J 1/00			B 6 0 J 1/00	H
B 6 5 D 88/66			B 6 5 D 88/66	
C 2 3 C 16/18			C 2 3 C 16/18	
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 9 頁)				

(21) 出願番号 特願平8-95027

(22) 出願日 平成8年(1996)4月17日

(71) 出願人 000002200

セントラル硝子株式会社

山口県宇部市大字沖宇部5253番地

(72) 発明者 浅井 祥生

三重県松阪市大口町1510 セントラル硝子株式会社生産技術研究所内

(72) 発明者 千田 好彦

三重県松阪市大口町1510 セントラル硝子株式会社生産技術研究所内

(72) 発明者 藤岡 栄治

三重県松阪市大口町1510 セントラル硝子株式会社生産技術研究所内

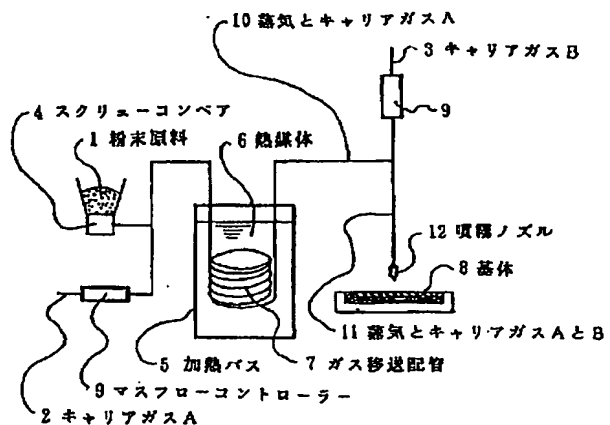
(74) 代理人 弁理士 坂本 栄一

(54) 【発明の名称】 粉体の気化方法及びその装置

(57) 【要約】

【課題】 粉末状金属化合物を未気化分や分解熱変成分がなく完全に蒸気化し、凝縮物やその付着や詰まり等のトラブルがなく、斑点等の膜欠陥もなく、膜質と膜厚が均一で色調や膜強度も良好となる粉体の気化方法及びその装置を得る。

【解決手段】 粉末状金属化合物を熱分解温度以下に加熱し、気化させ、キャリアーガスと共に高温の基体表面に導き、基体表面で熱的に分解、反応させ、基体表面上に金属又は金属化合物を被覆する方法において、粉末状金属化合物を定量的に不活性ガスであるキャリアーガスAの流れの中に送り込み、キャリアーガスAの流れと共に粉末状金属化合物を移送し、キャリアーガスAが通る配管の外側からキャリアーガスAと粉末状金属化合物を加熱し、粉末状金属化合物を分解温度以下の温度で気化させ、気化した蒸気をキャリアーガスAとともに、蒸気を分解温度以上に加熱された基体表面に導く粉体の気化方法。及びその気化装置。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 粉末状金属化合物を熱分解温度以下に加熱し、気化させ、キャリアーガスとともに高温の基体表面に導き、該基体表面で熱的に分解、反応させ、基体表面上に金属、または金属化合物を被覆する方法において、粉末状金属化合物を定量的に不活性ガスであるキャリアーガスAの流れの中に送り込み、該キャリアーガスAの流れとともに前記粉末状金属化合物を移送し、キャリアーガスが通る配管の外側から前記キャリアーガスAと前記粉末状金属化合物を加熱し、該粉末状金属化合物を分解温度以下の温度で気化させ、該気化した蒸気を前記キャリアーガスAとともに、蒸気を分解温度以上に加熱された基体表面に導くことを特徴とする粉体の気化方法。

【請求項2】 前記蒸気とキャリアーガスAの流れを、別の経路から送られてきた反応性ガスを含む不活性ガスであるキャリアーガスBの流れと合流させ、蒸気を希釈するようにしたことを特徴とする請求項1記載の粉体の気化方法。

【請求項3】 前記不活性ガスが、 $N_2$ 、Ar、He、Ne、Xeであることを特徴とする請求項1乃至2記載の粉体の気化方法。

【請求項4】 前記反応性ガスが、酸素、水蒸気、アンモニアのうち少なくとも一つを含むガスであることを特徴とする請求項1乃至3記載の粉体の気化方法。

【請求項5】 前記キャリアーガスAと粉末状金属化合物を移送する配管加熱温度が、前記キャリアーガスAと蒸気を移送する時の温度より高いことを特徴とする請求項1乃至4記載の粉体の気化方法。

【請求項6】 前記粉末状金属化合物が、有機金属化合物、金属アルコキシド、ハロゲン化合物、 $\beta$ -ジケトン化合物もしくはランタイド系化合物であることを特徴とする請求項1乃至5記載の粉体の気化方法。

【請求項7】 前記配管加熱温度が、150乃至350℃であることを特徴とする請求項1乃至6記載の粉体の気化方法。

【請求項8】 前記基体が、ガラスであることを特徴とする請求項1乃至7記載の粉体の気化方法。

【請求項9】 粉末状金属化合物を熱分解温度以下に加熱し、気化させ、キャリアーガスとともに高温の基体表面に導き、該基体表面で熱的に分解、反応させ、基体表面上に金属、または金属化合物を被覆する装置において、粉末状金属化合物を定量的にキャリアーガスAの流れの中に送り込み装置と、前記粉末状金属化合物を移送する該キャリアーガスAを送り込む装置と、前記粉末状金属化合物とキャリアーガスAが通る配管の外側を加熱する装置と、該気化した蒸気を前記キャリアーガスAとともに蒸気の分解温度以上に加熱された基体表面に導く装置とから成ることを特徴とする粉体の気化装置。

【請求項10】 前記粉末状金属化合物とキャリアーガス

Aが通る配管の外側を、加熱された熱媒体で加熱することを特徴とする請求項9記載の粉体の気化装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、粉末状金属化合物を熱的に分解または反応せしめることによって、基体上に金属化合物被膜を被覆するための原料となる金属化合物蒸気の発生法ならびに金属化合物蒸気を発生するための装置である粉体の気化方法およびその装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より所謂 CVD法によるコーティングが、工業的または実験的に実施されてきたが、被膜の原料となる金属化合物蒸気はバブリング法によるのが一般的であった。

【0003】該バブリング法は、液体状の原料物質中にキャリアーガスを吹き込み、バブリングさせてキャリアーガスとともに蒸気を取り出し、液体とキャリアーガスの温度およびキャリアーガスの流量によって、原料蒸気の供給量を制御する方法であって、その装置は簡単に扱い易いという利点があるものの、例えば1)液体物質だけに適応可能である、2)多成分の蒸気を得るには成分の数だけバブラーが必要になる、3)原料供給量が必ずしも定量的に制御、把握できない等の欠点を持っている。

【0004】一方、常温で固体上の原料をCVD法に用いる場合には原料を粉末にし、流動床のようにキャリアーガスを送り込めば、液体同様にバブラー方式で蒸気を発生させることができる。

【0005】このような方法による蒸気装置が記載されているものとしては、例えば特開昭60-70176号公報には固体ソース蒸発ポンプが記載されており、円筒形の固体ソース蒸発ポンプにおいて、多数個の穴を有する穴あき板により、一定間隔をもって、前記円筒を多数階に仕切る如く構成された階層構造体、キャリアーガスを導入する導入管並びにキャリアーガス及び固体ソース粉末を排出する吐出部を含む蒸発ポンプが記載されている。

【0006】また例えば、特開平7-278818号公報にはCVD粉体原料用気化器が記載されており、キャリアーガスを導入する導入部とキャリアーガスを排出する排出部が、キャリアーガスの通過する気化器本体の内部において粉体原料により隔てられた構造を有するものであることが記載されている。

【0007】また例えば、特開平3-94066号公報には酸化物超電導体製造用CVD原料の気化装置が記載されており、酸化物超電導体を構成する各元素の化合物を用いて化学気相蒸着法によって酸化物超電導体を生成させる際に使用する原料を気化する装置において、縦型の気化塔と、気化塔の下部に接合されたキャリアーガスの導入管の接合部よりも上方に接合された粉末供給装置と、気化塔の上部に接合されてリアクタに接続された輸送管と、気化塔の底部に取り付けられた未気化原料の回収部と、

気化塔の外周に設けられた加熱装置とを具備してなり、粉末供給装置は、気化塔に接合された供給筒と、この供給筒内に回転自在に設けられた押出スクリュウと、供給筒に接続された粉末原料供給用のホッパを具備してなることが記載されている。

【0008】さらに例えば、特開平5-311446号公報には有機金属化合物の粉末供給装置および気化供給装置が記載されており、有機金属化合物の粉末を充填した容器を振動させることにより粉末を定量供給することが記載されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】前述した例えば、特開昭60-70176号公報に記載の固体ソース蒸発ボンベでは、加熱した容器の粉末原料にキャリアーガスを通し気化移送する方式であるので、気化による粉末原料の減少により、一定気化量に保つのが難しく、気化せずに長時間加熱される原料が熱によるダンゴ状に固化するなど連続安定供給が難しいし、キャリアーガス中に未気化粉末原料が混合して移送され易い。

【0010】また例えば、特開平7-278818号公報に記載のCVD 粉体原料用気化器では、一定気化量に保つのが難しく、長時間のガス発生には向き難く、長時間のガス発生では原料が高温にさらされるので熱変成をもたらすため、蒸発量が変化する。

【0011】上記した特開昭60-70176号公報に記載の固体ソース蒸発ボンベあるいは特開平7-278818号公報に記載のCVD 粉体原料用気化器では、1) 気体中の蒸気濃度が一定にならない、2) 粉末が長時間加熱され造塊される、3) 一般的な原料においては長時間の加熱により原料が変質するなどがあり、ごく特殊な原料の場合を除いて、実用的な蒸気発生法にはなり難いものである。

【0012】さらに例えば、特開平3-94066号公報に記載の酸化物超電導体製造用CVD 原料の気化装置では、加熱気化塔にスクリュウコンベアーにて粉末を、導入管にてキャリアーガスを送り込み、粉末ガスの蒸気を得る装置であり、気化器の構造上、気化とともに未気化粉末原料も一緒に移送されてしまうこともあり、気化塔内下部に未気化粉末が溜まることにより原料の利用効率は高くなく、導入したキャリアーガスと蒸気を含んだキャリアーガスの分離ができないため、挿入した原料に対するガスの収率が悪く、時には未蒸発の粉体がキャリアーガスとともに排出されることもあり、また蒸発性の異なる複数の原料を蒸発させる場合には蒸気組成が一定にならないことも起こりうるものでもある。さらに例えばアセチルアセトナートのような原料では熱変成し再利用できない。

【0013】さらに例えば、特開平5-311446号公報に記載の有機金属化合物の粉末供給装置および気化供給装置では、加熱回転板上にパイプレーターにて粉末を落下させ、回転板を包む室内にキャリアーガスを導入し、蒸気

を得る装置であり、落下式のためプレートへの気化に必要な伝熱面が少なく、ガス発生も安定せず未気化分を取り除くので利用効率が低いし、キャリアーガス中に未気化原料が混合して移送されてしまう等があるものである。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明は、従来のかかる課題に鑑みてなしたものであって、取り出される蒸気を含んだキャリアーガスと、導入された蒸気を含まないキャリアーガス、粉体とが充分に分離され、高い蒸気収率と安定した蒸気濃度を得る方法とその装置を提供することにある。

【0015】すなわち、本発明は、粉末状金属化合物を熱分解温度以下に加熱し、気化させ、キャリアーガスとともに高温の基体表面に導き、該基体表面で熱的に分解、反応させ、基体表面上に金属、または金属化合物を被覆する方法において、粉末状金属化合物を定量的に不活性ガスであるキャリアーガスAの流れの中に送り込み、該キャリアーガスAの流れとともに前記粉末状金属化合物を移送し、キャリアーガスが通る配管の外側から前記キャリアーガスAと前記粉末状金属化合物を加熱し、該粉末状金属化合物を分解温度以下の温度で気化させ、該気化した蒸気を前記キャリアーガスAとともに、蒸気を分解温度以上に加熱された基体表面に導くことを特徴とする粉体の気化方法。

【0016】ならびに、前記蒸気と前記キャリアーガスAの流れを、別の経路から送られてきた反応性ガスを含む不活性ガスであるキャリアーガスBの流れと合流させ、蒸気を希釈するようにしたことを特徴とする上述した粉体の気化方法。

【0017】さらに、前記不活性ガスが、N<sub>2</sub>、Ar、He、Ne、Xeであることを特徴とする上述した粉体の気化方法。また、前記反応性ガスが、酸素、水蒸気、アンモニアのうち少なくとも一つを含むガスであることを特徴とする上述した粉体の気化方法。

【0018】また、前記キャリアーガスAと粉末状金属化合物を移送する配管加熱温度が、前記キャリアーガスAと蒸気を移送する時の温度より高いことを特徴とする上述した粉体の気化方法。

【0019】また、前記した粉末状金属化合物として、有機金属化合物、金属アルコキシド、ハロゲン化物、β-ジケトン化合物もしくはランタイド系化合物であることを特徴とする上述した粉体の気化方法。

【0020】また、前記配管加熱温度が、150乃至350℃であることを特徴とする上述した粉体の気化方法。また、前記基体がガラスであることを特徴とする上述した粉体の気化方法。

【0021】さらに、粉末状金属化合物を熱分解温度以下に加熱し、気化させ、キャリアーガスとともに高温の基体表面に導き、該基体表面で熱的に分解、反応させ、

基体表面上に金属、または金属化合物を被覆する装置において、粉末状金属化合物を定量的にキャリアーガスAの流れの中に送り込み装置と、前記粉末状金属化合物を移送する該キャリアーガスAを送り込む装置と、前記粉末状金属化合物とキャリアーガスAが通る配管の外側を加熱する装置と、該気化した蒸気を前記キャリアーガスAとともに蒸気の分解温度以上に加熱された基体表面に導く装置とから成ることを特徴とする粉体の気化装置。

【0022】さらにまた、前記粉末状金属化合物とキャリアーガスAが通る配管の外側を、加熱された熱媒体で加熱することを特徴とする上述した粉体の気化装置をそれぞれ提供するものである。

【0023】

【発明の実施の形態】ここで、前記粉末状金属化合物を定量的に不活性ガスであるキャリアーガスAの流れの中に送り込み、該キャリアーガスAの流れとともに前記粉末状金属化合物を移送し、キャリアーガスAが通る配管の外側から前記キャリアーガスAと前記粉末状金属化合物を加熱し、該粉末状金属化合物を分解温度以下の温度で気化させ、該気化した蒸気を前記キャリアーガスAとともに、分解温度以上に加熱された基体表面に導き、該基体表面で熱的に分解、反応させ、基体表面上に金属、または金属化合物を被覆することとしたのは、図1に示すような粉体の気化装置を用いることで、高い蒸気収率と安定した蒸気濃度を得ることができ、簡便な方法で効率よく、膜質および膜厚が均一であってかつ欠陥がない、しかも色調等光学特性を損なうこともなく、バランスよく所期の膜特性を発揮しうる成膜となる、従来に比べ格段に優れた有用な粉体の気化方法およびその装置となしたものである。

【0024】また、粉体の気化装置としては、その一例として図1に示すように、粉末状金属化合物である粉体原料1を移送するための不活性ガスであるキャリアーガスA2を送り込む装置と、該キャリアーガスA2の流量をマスフローコントローラー9で制御して定量的に供給している流れの中に、粉末状金属化合物である粉体原料1を押出スクリュウの回転速度により供給量を制御するスクリュウコンベア4でもって定常的かつ定量的に送り込む送り込み装置と、温度コントローラーで設定値±0.5℃程度に温度制御された熱媒体6を内蔵し満した加熱バス5中に前記粉末状金属化合物である粉体原料1とキャリアーガスA2が通る配管であるガス移送配管7を浸漬するようにして熱媒体6で外側からガス移送配管7内を加熱する装置と、前記粉末状金属化合物である粉体原料1を該装置の出口までにおいて気化した蒸気と前記キャリアーガスA2でなる蒸気とキャリアーガスA10を、別の経路から送られてきた反応性ガスを含む不活性ガスであるキャリアーガスB3の流れと合流させるとともに混合し蒸気を希釈するようにし、前記した蒸気と前記キャリアーガスA10と前記キャリアーガスB3でなる蒸

気とキャリアーガスAとB11を所期の設定温度、例えば150乃至350℃程度に加熱保温しつつ噴霧ノズル12（例えばスリット状等各種ノズル）に移送し、該噴霧ノズル12でもって蒸気の分解温度以上に加熱された基体8表面に噴霧するよう導く装置とから成る粉体の気化装置である。

【0025】また、粉末を定量的に送り込む手段としては、例えば前記スクリュウコンベアなどがよく、他に溝を設けた回転ドラムなどがあり、キャリアーガスの圧力に抗して定量的に供給できる手段であればその方法、手段は特に限定されない。

【0026】また、キャリアーガスAは、粉体を移送することができるだけの流速で粉体の排出口に導かれる。該キャリアーガスAは吹き飛ばすように排出口に吹き付けてもよいが、該キャリアーガスAの定常流路に粉体を押し込むように供給する方が粉体とガスが滞留することがなく好ましい。

【0027】さらに、粉体を移送するキャリアーガスAは、十分な流速を保ちながら加熱装置（バス）の中を通り抜けるようにし、この時、ガス流を導く配管（原料粉体、伝熱面積、流速、詰まり等を勘案して形状、大きさ、長さなどを決めることとなるが、配管状のものが好ましい）ごと外側から加熱することが望ましい。

【0028】さらにまた、粉体を移送するガス流を加熱バス部に導入する方法は、ガス流速が遅くなり、粉体とガス流が分離し、粉体を速やかに蒸発させるのが困難だけでなく、次工程に送られるガス流に粉体や蒸気を含まないガス流が混入し、十分な品質の被膜が得られ難くなる。なお配管を内部から加熱する方法も考えられるが、この場合例えば十分な伝熱面積を確保することが難しく、確保するためにはガス流路が複雑になり、加熱部材表面にスケールなどが溜まり易くなる等の欠点を有する。一般に熱分解性原料粉末を加熱し、蒸発させる場合には、蒸発と分解が同時に起こり易く、如何に分解を抑えて蒸発させるかであり、配管内部に加熱手段を持つのは好ましくない。

【0029】上記の方法で濃厚な蒸気を含む反応性ガスを得た後、別系統で送られてきたキャリアーガスBと混合し、所期の濃度に希釈することも可能である。この場合例えば蒸気発生器や蒸気輸送配管などをコンパクトに設計することができ、また原料供給量と吹き出し速度を別途にコントロールでき、より好ましい成膜条件が達成される。

【0030】さらにまた、蒸気を希釈することにより、反応性ガス（原料蒸気とキャリアーガスAとBが合流したものの）の温度を下げることも可能になる。温度を下げることで互いに反応する成分を同時に輸送することも可能になる。

【0031】また、前記した蒸気とキャリアーガスA10の流れを、別の経路から送られてきた反応性ガスを含む

不活性ガスであるキャリアーガスB3の流れと合流させ、蒸気を希釈するようにした粉体の気化方法の方が、成膜効率上から好ましいものである。

【0032】さらに、前記した不活性ガスとしては、 $N_2$ 、Ar、He、Ne、Xe等の不活性ガスが挙げられ、粉体原料やめざす膜あるいは成膜条件などにもよるが、なかでも $N_2$ ガスが好ましいものである。

【0033】さらに、前記した反応性ガスとしては、酸素、水蒸気、アンモニアのうち少なくとも一つを含むガスであり、粉体原料やめざす膜あるいは成膜条件などにもより、適宜選択し用いる。

【0034】さらにまた、前記キャリアーガスAと粉末状金属化合物を移送する配管の加熱温度が、前記キャリアーガスAと蒸気を移送する時の温度より高いこととしたのは、キャリアーガスAと蒸気を移送する時の温度をキャリアーガスAと粉末状金属化合物を移送する配管の加熱温度より少なくとも低くし、キャリアーガスBと合流してから噴霧ノズルの噴霧口までの間において、前記蒸気の分解反応を抑制して阻止し、該管内における内面への分解反応物の付着を防止し、しかも成膜効率を高めるようにする等のためである。

【0035】また、前記した粉末状金属化合物は、具体的にはAl、Cr、Co、Cu、Fe、Ni、Zn、V、In、Ge、Sn、Si、Ti等となる、例えばアセチルアセトン(AcAc)、ジピバロイルメタン(DPM)あるいはヘキサフルオロアセチルアセトン(HFA)などの有機金属化合物、また例えば金属アルコキシド、ハロゲン化物、またさらに例えばAcAc、DPMあるいはHFAなどの $\beta$ -ジケトン化合物もしくはランタイド系化合物、もしくはこれらの化合物を2種以上選択して用いる等が挙げられる。

【0036】また、前記ガス移送配管における加熱温度としては、前記した粉末状金属化合物である粉体の蒸発温度程度であり、具体的には約150乃至350℃であって、時間的には前記した加熱バスを通過する間に蒸発を完了するようにする。前記ガス移送配管の加熱保温が150℃未満であれば、ガス発生量が少なく必要量の発生には巨大な装置が必要となり、350℃を超えると熱分解反応が起きて成膜できない。好ましいガス移送配管の加熱保温としては約180乃至300℃程度である。

【0037】また、前記基板としては、有機質または無機質のガラス、セラミックス、金属等種々の材質のものが使用でき特に限定しないが、特にガラス、無機質の透明板ガラスであって、無色または着色、ならびにその種類あるいは色調等に特に限定されるものではなく、さらに焼成後には曲げ板ガラスとしてはもちろん、各種強化ガラスや強度アップガラス、平板や単板で使用できるとともに、複層ガラスあるいは合せガラスとしても採用できるものであり、また各種板状体、特に建築用や自動車の窓ガラスにも適宜採用できることは言うまでもない。

【0038】さらにまた、前記粉末状金属化合物とキャリアーガスAが通るガス移送の配管を加熱するための加熱された熱媒体としては、例えば各種オイル、パーレルサーム(商品名)等が挙げられる。

【0039】前述したとおり、本発明の粉体の気化方法及びその装置は、定量的な粉体供給において、長いらせん状の蒸発管を用い、最適な蒸発温度に保つことにより、未気化成分が出ず、供給全量から安定したガス発生が可能である。

【0040】また、原料供給部とガス発生部が別れているため、先に記述した先行の特許出願公開公報に記載の発明が持つ種々の課題を適宜改善でき、原料供給にかかわる課題が生じないようにすることができる。

【0041】また、 $N_2$ ガス等不活性ガスをキャリアーガスとした気化により、酸化反応を抑えて、熱分解しない温度に保ちつつガス搬送するようにし、さらに成膜に必要な $O_2$ 分を成膜直前で混合させ、最適なガス濃度に制御できる。

【0042】さらに、一定温度に加熱制御した熱媒体バス、例えばオイルバス内に蒸発管を設置する構成により、安定した蒸発条件を保つことができる。さらにまた、原料供給時に、気化と熱分解の温度が近い、例えば本発明のアセチルアセトナート金属化合物のような原料の場合、高温加熱部の一部に低温部があると、発生したガスが凝縮し付着する。また原料供給部は高温による熱変成、固化を防ぐために気化温度以下に保つ必要があるが、本発明の場合には連続的な加熱搬送方式のため上記のような課題が生じない等、有用な粉体の気化方法及びその装置を提供するものである。

【0043】さらに、該本発明の粉体の気化方法及びその装置は、例えば着色膜、プライバシーガラス用膜、各種熱線反射膜、紫外線遮蔽膜、低反射膜、酸化物超伝導膜、単結晶膜、撥水撥油性膜、アルカリ溶出防止膜、保護膜、ハードコート膜、防汚性膜、防菌性膜等の各種機能性膜に採用が可能である。

【0044】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。ただし本発明は係る実施例に限定されるものではない。

#### 【0045】実施例1

大きさ約100mm×200mm、厚さ約3mmのフロートガラス基板を中性洗剤、水すすぎ、アルコールで順次洗浄し、乾燥した後、アセトンで払拭し、約600℃に加熱し、高温の被膜用ガラス基板とした。

【0046】上述した図1に示す粉体の気化装置Xにおいて、粉末有機金属化合物としてコバルトIIIアセチルアセトナートを、またキャリアーガスAとして窒素ガスをそれぞれ用い、表1に示すように、キャリアーガスAである窒素ガスをマスフローコントローラーで流量約4l/min制御して定量的に供給する流れの中に、粉末有

機金属化合物であるコバルトIII アセチルアセトナート  
を供給量約 2g/min にスクリュコンベアのスクリュ  
ー回転で定常的かつ定量的に送り込む。

【0047】 続いて、温度コントローラーで約 300 °C ±  
0.5 °C 程度に温度制御したオイルである熱媒体を満たし  
た加熱バス（オイルバス）中に浸漬されたガス移送管に  
上記コバルトIII アセチルアセトナートと窒素ガスをさ  
らに移送し、ガス移送管内において加熱することでコバ  
ルトIII アセチルアセトナート蒸気を約 0.5g/l 程度含  
む濃度の窒素ガスを送り出す。

【0048】 次いで、該コバルトIII アセチルアセトナ  
ート蒸気を含む窒素ガスを、別の経路からマスフローコ  
ントローラーで流量約 10l/min 制御して定量的に供給  
して送られてきた反応性ガスを含む不活性ガスである酸  
素を 5% 含む窒素ガスの流れと合流させ、温度約 180 °C  
程度まで下げ、蒸気濃度約 0.2 g/l 程度含む窒素ガス  
に希釈し、保温等で該温度を保持しつつノズル幅約 100mm  
程度のスリット状ノズル付き噴霧ノズルに移送する。

【0049】 次に、約 30mm/秒 の定速移動する前記加熱  
したガラス基板の表面に、少なくとも該ガラス基板の幅  
の間において、該スリット状ノズル付き噴霧ノズルを幅  
方向で一定の移動速度にスキヤナしつつ噴霧して導き、  
基板表面で蒸気の分解反応を同時に行い、酸化コバルト  
薄膜を被覆し、乾燥と焼成をし成膜した。

【0050】 得られた膜付きガラス基板の評価を下記の  
ように行った。

〔外観上の観察〕

1) 色調： ミノルタ表面色差計（CR-200）にて測定す  
る。

【0051】 2) 光学特性： (1) 340型自記分光光度計（日  
立製作所製）と JIS Z 8722、JIS R3106 によって、可視  
光透過率や可視光反射率（380nm～780nm）、紫外線透過率  
（320nm～400nm）、日射透過率（320nm～400nm）、刺激純  
度、主波長等を求めた。

【0052】 (2) ヘーズメータ〔日本電色工業（株）  
製、NDH-20D 型〕でヘーズ（曇り具合）値を測定する。  
(3) ミノルタ表面色差計（CR-200）にて膜面反射率を測  
定する。

〔膜厚測定〕 DEKTAK（Sloan 社製）にて測定する。

〔膜強度測定（耐摩耗試験）〕 テーパー試験器（トーヨ  
ーセイキ社製、ROTARY ABRATION TESTER）にて、摩耗輪  
CS-10F で 100 回転後のヘーズ値（透過率）の変化分 ΔH  
を求めた。

〔膜欠陥〕 官能テストで雲ムラ、斑点等の程度を標  
準サンプルと目視比較で判定。

〔耐薬品性〕 (1) 耐酸性： HCl （1 規定）に 24 時間  
（23 ± 3 °C）浸漬前後の透過率の変化率。

【0053】 (2) 耐アルカリ性： NaOH （1 規定）に 24  
時間（23 ± 3 °C）浸漬前後の透過率の変化率。

〔耐候性〕 サンシャインウエザーメータで実施。

〔その他〕 撥水性、電気的特性等必要に応じて適宜  
一般に用いられている測定法によって評価する。

【0054】 その結果、表 2 に示すように、得られた膜  
付きガラス板における Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜の膜厚は、約 60nm 程度  
であり、所定の膜厚にでき、膜質および膜厚分布とも均  
一であり、不完全なガス発生による膜欠陥もなく、色調  
や膜強度も良好であり、◎印であって所期のめざす粉体  
の気化方法及びその気化装置であった。

#### 【0055】 実施例 2

実施例 1 と同様の高温の被膜用ガラス基板と、上述した  
図 1 に示す粉体の気化装置 X を用い、粉末有機金属化合  
物としてクロムIII アセチルアセトナートに変え、表 1  
に示すように、実施例 1 と同様にして、その供給量を約  
3.2g/min とし、約 280 °C ± 0.5 °C 程度の熱媒体とし、  
クロムIII アセチルアセトナート蒸気を約 0.8g/l 程度  
含む濃度の窒素ガスを送り出し、次いで該クロムIII ア  
セチルアセトナート蒸気を含む窒素ガスを、別の経路か  
らマスフローコントローラーで流量約 16l/min 制御し  
て定量的に供給して送られてきた反応性ガスを含む不活  
性ガスである酸素を 2% 含む窒素ガスの流れと合流さ  
せ、温度約 190 °C 程度まで下げ、蒸気濃度約 0.2 g/l  
程度含む窒素ガスに希釈し、保温等で該温度を保持しつ  
つノズル幅約 100mm 程度のスリット状ノズル付き噴霧ノ  
ズルに移送する。

【0056】 次に、実施例 1 と同様に約 30mm/秒 の定速  
移動する前記加熱したガラス基板の表面に、少なくとも  
該ガラス基板の幅の間において、該スリット状ノズル付  
き噴霧ノズルを幅方向で一定の移動速度にスキヤナしつ  
つ噴霧して導き、基板表面で蒸気の分解反応を同時に行  
い、酸化クロム薄膜を被覆被膜し、乾燥と焼成をし成膜  
した。

【0057】 得られた膜付きガラス基板の評価を実施例  
1 と同様に行った。その結果、表 2 に示すように、得ら  
れた膜付きガラス板における Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜の膜厚は、約 40  
nm 程度であり、実施例 1 と同様、所定の膜厚にでき、膜  
質および膜厚分布とも均一であり、不完全なガス発生に  
よる膜欠陥もなく、色調や膜強度も良好であり、◎印で  
あって所期のめざす粉体の気化方法及びその気化装置で  
あった。

#### 【0058】 実施例 3

実施例 1 と同様の高温の被膜用ガラス基板と、上述した  
図 1 に示す粉体の気化装置 X を用い、粉末有機金属化合  
物として鉄III アセチルアセトナートに変え、表 1 に示  
すように、実施例 1 と同様にして、その供給量を約 0.8g  
/min とし、約 220 °C ± 0.5 °C 程度の熱媒体とし、鉄II  
I アセチルアセトナート蒸気を約 0.2g/l 程度含む濃度  
の窒素ガスを送り出し、次いで該鉄III アセチルアセト  
ナート蒸気を含む窒素ガスを、別の経路からマスフロー  
コントローラーで流量約 4l/min 制御して定量的に供  
給して送られてきた反応性ガスを含む不活性ガスである

酸素を4%含む窒素ガスの流れと合流させ、温度約160℃程度まで下げ、蒸気濃度約0.1g/l程度含む窒素ガスに希釈し、保温等で該温度を保持しつつノズル幅約100mm程度のスリット状ノズル付き噴霧ノズルに移送する。

【0059】次に、実施例1と同様に約30mm/秒の定速移動する前記加熱したガラス基板の表面に、少なくとも該ガラス基板の幅の間において、該スリット状ノズル付き噴霧ノズルを幅方向で一定の移動速度にスキャナしつつ噴霧して導き、基板表面で蒸気の分解反応を同時に行い、酸化鉄薄膜を被覆被膜し、乾燥と焼成をし成膜した。

【0060】得られた膜付きガラス基板の評価を実施例1と同様に行った。その結果、表2に示すように、得られた膜付きガラス板における $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜の膜厚は、約40nm程度であり、実施例1と同様、所定の膜厚にでき、膜質および膜厚分布とも均一であり、不完全なガス発生による膜欠陥もなく、色調や膜強度も良好であり、◎印であって所期のめざす粉体の気化方法及びその気化装置であった。

#### 【0061】実施例4

実施例1と同様の高温の被膜用ガラス基板と、上述した図1に示す粉体の気化装置X、および粉末金属化合物としてコバルトIIIアセチルアセトナートを用い、表1に示すように、実施例1と同様に、その供給量を約0.8g/minとし、約220℃±0.5℃程度の熱媒体とし、鉄IIIアセチルアセトナート蒸気を約0.2g/l程度含む濃度の窒素ガスを送り出し、そのまま保温等で該温度を保持しつつノズル幅約100mm程度のスリット状ノズル付き噴霧ノズルに移送する。

【0062】次に、実施例1と同様に約30mm/秒の定速移動する前記加熱したガラス基板の表面に、少なくとも該ガラス基板の幅の間において、該スリット状ノズル付き噴霧ノズルを幅方向で一定の移動速度にスキャナしつつ噴霧して導き、基板表面で蒸気の分解反応を同時に行い、酸化コバルト薄膜を被覆被膜し、乾燥と焼成をし成膜した。

【0063】得られた膜付きガラス基板の評価を実施例1と同様に行った。その結果、表2に示すように、得られた膜付きガラス板における $\text{Co}_2\text{O}_3$ 薄膜の膜厚は、約20

nm程度であり、実施例1とは異なって膜厚が薄くなり、成膜速度すなわち成膜効率が多少劣るものの、膜質および膜厚分布とも均一であり、不完全なガス発生による膜欠陥もなく、色調や膜強度も良好であり、膜厚と色の濃淡は成膜時間を延ばすことで解決でき、○印ではあるが、所期のめざす粉体の気化方法及びその気化装置であった。

#### 【0064】比較例1

表1に示すように、キャリアーガスAのみ窒素ガスと酸素20%に変え、他は実施例4と同様にした。

【0065】得られた膜付きガラス基板の評価を実施例1と同様に行った。その結果、表2に示すように、 $\text{Co}_2\text{O}_3$ 薄膜の膜厚は、約20nm程度であり、キャリアーガスAの $\text{O}_2$ 分が多いため気化、ガス移送中に熱酸化反応したものが堆積し、またその分解物(酸化物)が成膜時に膜面で斑点状欠陥を発生させ、またさらに安定したガス発生もできないし、次第に管内を詰まり気味にならしめることとなる等の弊害を発現し、到底所期のめざす粉体の気化方法及びその気化装置であると言えるものではなく、×印であった。

#### 【0066】比較例2

表1に示すように、従来の粉体の気化装置Yを用い、キャリアーガスAを窒素ガスと酸素5%に変え、粉末金属化合物としてのコバルトIIIアセチルアセトナートの供給量を約2.0g/minと増加し、約250℃±0.5℃程度の高めた熱媒体とし、コバルトIIIアセチルアセトナート蒸気を約0.5g/l程度含むよう濃度をあげた窒素ガスを送り出し、他は実施例4や比較例1と同様にした。

【0067】得られた膜付きガラス基板の評価を実施例1と同様に行った。その結果、表2に示すように、 $\text{Co}_2\text{O}_3$ 薄膜の膜厚は、約20nm程度以下と薄くなり、蒸発時のガス濃度が濃くなりすぎ、キャリアーガスAの $\text{O}_2$ 分があるため熱酸化が進み、分解物(酸化物)が成膜時に膜面で斑点状欠陥を発生させ、比較例1と同様に容器(配管等)内にも堆積物が付着し、安定したガス発生が難しい等の弊害を発現し、到底所期のめざす粉体の気化方法及びその気化装置であると言えるものではなく、×印であった。

#### 【0068】

【表1】



	蒸気発生器	金属アセチルアセトナート塩		キャリアガスA (室温~20℃)				キャリアガスB (室温~20℃)			
		金属	供給量 (g/min)	ガス	流量 (l/min)	濃度 (g/l)	温度 (℃)	ガス	流量 (l/min)	濃度 (g/l)	温度 (℃)
実施例1	X	Co	2	窒素	4	0.5	300	窒素+酸素5%	10	0.2	180
実施例2	X	Cr	3.2	窒素	4	0.8	280	窒素+酸素20%	16	0.2	190
実施例3	X	Fe	0.8	窒素	4	0.2	220	窒素+酸素4%	4	0.1	160
実施例4	X	Co	0.8	窒素	4	0.2	220	----	-----	-----	----
比較例1	X	Co	0.8	窒素+酸素20%	4	0.2	220	----	-----	-----	----
比較例2	Y	Co	2.0	窒素+酸素5%	4	0.5	250	----	-----	-----	----

但し、X：本発明の気化装置。Y：従来の気化装置。

【0069】

【表2】

	膜厚 (nm)	被膜の評価結果	
		膜品質	内容
実施例1	60	◎	所定の膜厚に成膜でき、膜質および膜厚共均一であり、不完全なガス発生による膜欠陥もなく、色調や膜強度も良好であった。
実施例2	40	◎	所定の膜厚に成膜でき、膜質および膜厚共均一であり、不完全なガス発生による膜欠陥もなく、色調や膜強度も良好であった。
実施例3	40	◎	所定の膜厚に成膜でき、膜質および膜厚共均一であり、不完全なガス発生による膜欠陥もなく、色調や膜強度も良好であった。
実施例4	20	○	膜質および膜厚共に均一であり、膜欠陥もなく、膜強度も良好であった。但し、膜厚は実施例1乃至3と同一時間内では薄くなった。
比較例1	20	×	キャリアガスAのO <sub>2</sub> 分が多いため気化、ガス移送中に熱酸化反応したものが堆積し、またその分解物（酸化物）が成膜時に膜面で斑点状欠陥を発生させる。また安定したガス発生もできないし、次第に詰まり気味になる。
比較例2	20以下	×	キャリアガスAのみでかつ高発時のガス濃度が濃くなりすぎ、O <sub>2</sub> 分があるために熱酸化が進み、分解物が成膜時に斑点状欠陥を発生させる。比較例1と同様に容器（配管等）内にも堆積物が付着し、安定したガス発生が難しい。

【0070】

【発明の効果】以上前述したように、本発明によれば、不活性ガス中の粉末状金属化合物を該粉末状金属化合物の熱分解しない程度の温度に間接的に加熱し気化するようにしたので、未気化成分を生じることなく、かつ酸化反応を抑制しつつ粉末状金属化合物の蒸気を安定して完全に発生せしめ、凝縮物やその付着や詰まり等のトラブルなく移送でき、さらに適宜希釈することにより高温による熱変成、固化を防止でき、所定の膜厚を効率よく成膜でき、膜質および膜厚分布とも均一であり、不完全なガス発生による膜欠陥もなく、色調や膜強度も良好であり、種々の機能性膜に採用可能である有用な粉体の気化方法及びその装置を提供するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の粉体の気化方法及びその装置による実施例1乃至4において用いた気化装置の一例を示す説明図である。

【符号の説明】

- 1 粉末原料
- 2 キャリアガスA
- 3 キャリアガスB
- 4 スクリューコンベア
- 5 加熱バス
- 6 熱媒体
- 7 ガス移送配管
- 8 基体
- 9 マスフローコントローラー
- 10 蒸気とキャリアガスA

## 12 噴霧ノズル

【図 1】

